



视觉中国供图

## 寻材问料

### 中科大研究人员设计出“氢呼吸”策略 废弃聚乙烯变身“固体石油”

科技日报讯(记者吴长锋)6月27日,科技日报记者从中国科学院大学获悉,该校合肥微尺度物质科学国家研究中心曾杰教授提出了一种脱氢芳构和氢解串联的策略,在无需氢气和溶剂的情况下,可将高密度聚乙烯催化转化为高附加值的环状烃。相关研究成果近日发表于《自然·纳米技术》。

聚乙烯是五大通用塑料之一,化学结构稳定,难以自然降解。聚乙烯和石油具有相似的化学结构与组成,能否把废弃聚乙烯当成一种“固体石油”原料,来加工制备石油基下游化学产品?

石油工业中的两个过程引起了研究人员的注意。一个是短链的汽油馏分催化重整得到更高附加值的环状烃,这个过程会产生氢气;另一个是重质油加氢裂化制备短链烃,这个过程会消耗氢气。

受此启发,研究人员设计出了一种“氢呼吸”策略用以降解高密度聚乙烯。他们开发的分子筛负载金属钨催化剂,可以一边让聚乙烯成环脱氢变成环状烃,“呼”出氢气,一边又让聚乙烯“吸”入其自身释放的氢气,并裂解变成短链烃。在无需额外添加氢气或溶剂的条件下,研究人员实现了高密度聚乙烯到环状烃的循环升级。随后,研究人员探究了高密度聚乙烯的循环升级反应路径;高密度聚乙烯在钨或分子筛上发生脱氢形成相应的烯炔和二烯炔中间体,二烯炔中间体在分子筛的酸性位点作用下发生环化,形成相应的环炔烃产物,环炔烃进一步脱氢芳构,最终得到芳烃产物。

经过3轮催化反应,分子筛负载金属钨催化剂保持了很好的循环稳定性。同时,研究人员将原料从高密度聚乙烯粉末更换为低密度聚乙烯保鲜膜,并进行了相同条件下的催化实验。结果表明,低密度聚乙烯保鲜膜也能被高效降解,且产物选择性跟高密度聚乙烯几乎一致,表明分子筛负载金属钨催化剂对不同类型的聚乙烯具有一定的普适性。

### “弹性陶瓷塑料” 将多种材料优点集于一身

◎洪恒飞 吴雅兰 柯溢能 本报记者 江耘

陶瓷坚硬但易碎,塑料轻便但不耐高温,橡胶柔韧但加工性差……能否将多种材料的优异性能集于一身?6月27日,科技日报记者从浙江大学获悉,该校化学系唐睿康教授、刘昭明研究员合作团队,将有机化合物与无机离子化合物在分子尺度融合,创造出新材料“弹性陶瓷塑料”,该材料兼具硬度与弹性,同时又像塑料那样拥有可塑性,还能被循环加工。相关研究论文近日发表于《自然》杂志。

在传统的认知中,碳酸钙等无机化合物和塑料、橡胶等有机高分子化合物的制备方法完全不同。但2019年,唐睿康团队提出“无机离子寡聚体及其聚合反应”的新概念,将有机高分子化合物制备方法用于无机化合物的制备。

当时,科研人员以碳酸钙为研究对象,发现一种叫三乙胺的有机小分子能含有少量无机离子的寡聚体“封装”,从而让分子尺度的寡聚体像有机世界的高分子一样聚合交联,进而组装成宏观的块体材料,有望像做塑料那样制备碳酸钙。

“微观尺度下,有机物靠共价键连接,内部像链条串联;无机离子化合物因离子键而结合,内部构造像颗粒堆在一起。”唐睿康说,要在一个分子里面实现有机物和无机物的合一,介质很重要。

1832年,德国化学家维勒和李比希提出“官能团”的概念。作为决定有机化合物的化学性质的原子或原子团,“官能团”是有机分子参与物理作用与化学反应的构件。

此次,联合团队设计了一个无机离子寡聚体的官能团化反应,将有机功能分子引入到“无机离子分子”中,合成了具有有机片段和无机离子片段的杂化分子,再将分子组装得到共价键和离子键的互穿网络结构,使材料兼具有机化合物和无机离子化合物的性质。

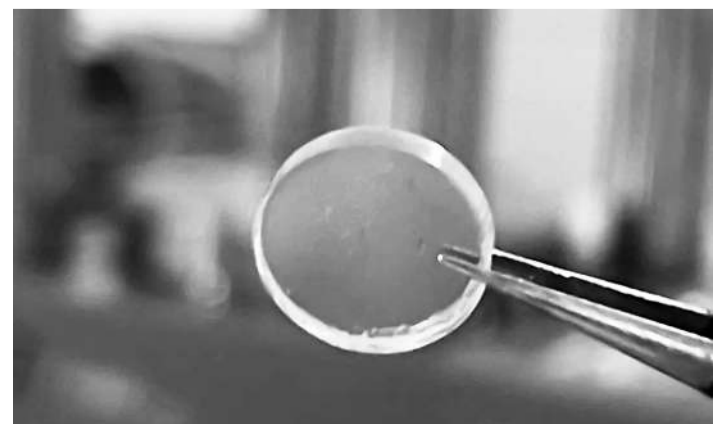
“在筛选了很多化学反应后,我们最终选择了无机化学中经典的酸碱反应。简单快速地连接碱性离子盐与酸性的有机分子,从而构成杂化分子。”刘昭明说,再采用类似热压的工艺,就可以由杂化分子构建形成材料。以团队制备的纽扣状黄色小块样品为例,仅从实验室阶段来说,其制备成本低于常规的塑料制备成本。

“弹性陶瓷塑料”并不只是实现了无机物有机物“手拉手”这么简单。通过冷冻电镜对其进行三维成像,团队发现它拥有新的结构。

“在这个杂化分子中,无机离子键网络和有机共价键网络交织穿插在一起,这种相互穿插的结构是以往没有的。”唐睿康表示。

刚制出这一组纽扣状黄色小块样品时,团队觉得其手感像一块塑料。论文第一作者,浙江大学化学系博士生方威凤说,团队将“弹性陶瓷塑料”的性能与常规的陶瓷、橡胶、塑料、金属作对比,发现它硬度、回弹、强度、形变和可加工性等几个指标都相当优异,可谓是“五边形战士”,而且加热后不会软化。

谈及这一新材料的应用,唐睿康表示,“弹性陶瓷塑料”具备多种材料的特性,使得它在诸多领域有了发挥空间。



图为“弹性陶瓷塑料”样品。

受访者供图

# 生物可降解材料: 不让口罩成为下一个塑料污染源

◎本报记者 李禾

一次性医用防护口罩已成为人们日常生活的必需品。据世界卫生组织估算,2020年,全球至少生产了1290亿个口罩,其中大多数是一次性医用防护口罩。若得不到妥善处理,这些口罩将对生态环境构成严重威胁。日前,中国科学院院士、中国生物工程学会理事长高福在湖北武汉举行的第十五届中国生物产业大会上呼吁,当前生物产业亟须推动产学研结合,促进可降解材料在一次性医用防护口罩上的应用,减少环境负担。

常见的、可用来生产一次性医用防护口罩的生物可降解材料有哪些?这些材料是如何实现既能过滤有害物质又能降解的?生物可降解一次性医用防护口罩是否已经实现产业化应用?带着这些问题,科技日报记者采访了相关专家。

## 废弃一次性口罩对环境构成威胁

一次性医用防护口罩(以下简称口罩)一般由面罩、口罩带和鼻夹三部分组成。

生态环境部固体废物与化学品管理技术中心危险废物管理技术部主任郑洋说,口罩的面罩部分一般为3层,最外层、最里层都是无纺布,中间层是熔喷布。这三层虽然名称不一样,但主要原料都是聚丙烯(PP),属于不可降解塑料。

记者查看了多款口罩的“产品结构组成”,除了面罩由聚丙烯组成之外,口罩带的主要材料也是聚丙烯无纺布。鼻夹则用聚乙烯(PE)来包裹细铁丝,而聚乙烯也属于不可降解塑料。

废弃口罩处理不当会导致环境问题。“如果把这种口罩扔到自然环境中,降解时间可能要几十年到几百年。”郑洋说。

北京化工大学材料科学与工程学院教授丁雪佳也表示,口罩的过滤材料,本质上是一种塑料,需要长达450年时间才能被分解。

有分析报告指出,2020年,全球至少有15.6亿个口罩因处理不当流入海洋中,部分废弃口罩入侵野生动物的栖息地。大量废弃口罩将直接对海洋生物、鸟类的生存,以及渔业、水产养殖等造成影响。

废弃口罩对生态环境的危害不止肉眼可见的这些。与其他材料相比,熔喷布和无纺布的纤维直径极细,口罩的使用过程又加剧了纤维之间的机械磨损,形成了更多微塑料。研究表明,未使用过的口罩,微塑料平均释放量为71—308个/只;使用后的口罩,微塑料平均释放量增加到682—1918个/只。在海洋中,这些微塑料很容易被鱼类、虾等生物摄入,从而进入食物链,最终进入人体。

## 用聚乳酸制成生物可降解口罩

对此,丁雪佳说,使用可降解材料制作口罩,能有效缓解废弃口罩对生态环境的压力。

当前,国内市场上已出现多款生物可降解口罩,其主要材料是聚乳酸(PLA)。比如蚌埠丰原涂山制药有限公司生产的全降解聚乳酸环保口罩,用生物基可降解材料聚乳酸替代聚丙烯,由这种材料制作而成的口罩可在自然环境下分解为水和二氧化碳,不会增加生态负担。纳通医用防护器材(天津)有限公司生产的生物基可降解口罩,主要成分也为聚乳酸,鼻夹为聚乳酸和聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)共混,口罩带为聚乳酸与氨纶共混,这些材料均可实现堆肥降解,降解周期约为6个月。

聚乳酸为何能成为生物可降解口罩的主要材料?这与聚乳酸本身的特性有关。

中国化学纤维工业协会撰写的《聚乳酸纤维产业发展报告》(以下简称《报告》)显示,聚乳酸具有较好的力学性能、吸湿透气性、抑菌性,以及良好的生物可降解性和生物相容性。聚乳酸制成的织物手感柔软……这些性能使得聚乳酸能够广泛应用于服装、家纺和医用卫生材料等领域。

中国化学纤维工业协会市场推广部副主任王永生说,在正常温度与湿度下,聚乳酸及其产品相当稳定。但在一定温度和湿度的自然环境中,比如在沙土、淤泥和海水里,聚乳酸能被自然界中的微生物完全降解,最后分解成水和二氧化碳。

“聚乳酸具有100%的生物相容性,是一种安全无刺激的聚酯类物质,即使进入人体,也能在人体内完全分解为水和二氧化碳,再经人体循环排出体外。在其分解过程中,产生的中间产物乳酸也是人体肌肉会产生物质,可以作为碳源被人体吸收,完全无毒性。”中国化学纤维

工业协会总工程师、中国化学纤维工业协会生物基纤维专业委员会秘书长李增俊说。

在生物可降解口罩研发和使用方面,除了聚乳酸外,还有多种技术路线。如韩国科学技术院开发出了一种功能性和生物可降解的聚合物过滤膜,过滤膜由PBAT基质与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和蒙脱土(MMT)黏土混合而成,在静电纺丝过程中,可在材料表面自发演变成大抗菌、抗病毒活性,以及长时间持续保留吸附粉尘和飞沫的静电。

来自印度尼西亚加马达大学的两名生物技术研究人员提出,可用菠萝叶制成生物可降解一次性口罩。由于用菠萝叶的天然纤维代替了塑料,因此其在进入土壤后,可在微生物作用下,快速降解。

## 生物可降解材料产业化面临挑战

但是聚乳酸等生物可降解材料要实现产业化应用,还面临着诸多挑战。《报告》显示,在禁塑限塑的推动下,聚乳酸已成为我国行业发展热点。2022年,我国聚乳酸纤维产能达到9.8万吨,产业快速增长。聚乳酸产业链集生物发酵、化学、化工、高分子材料加工等技术于一体,具有技术门槛高、技术集成度高等特点。目前,我国聚乳酸产业整体仍处于起步阶段,规模化、低成本、高性能技术还亟待提高。

2023年1月,工业和信息化部等六部委印发《加快非粮生物基材料创新发展三年行动方案》,提出到2025年,非粮生物基材料利用和应用技术基本成熟。当前,聚乳酸原料主要为淀粉质原料,李增俊说,在“不与人争粮、不与粮争地”原则制约下,应开展秸秆、玉米芯、生物质甘油等的应用开发,拓宽聚乳酸原料来源。

王永生说,我国聚乳酸生产企业规模较小,生产成本较高,亟须破解聚乳酸原料多元化、国产化等难题,补齐聚乳酸聚合和制备技术短板,降低生产成本。

当前,聚乳酸主要应用于纺织服装、日用包装材料、农用薄膜、口罩等领域。王永生说,要扬长避短,发挥聚乳酸性能特点和优势,有针对性地开发下游产品。要重视下游应用拉动作用,针对聚乳酸应用规模较小的现状,促进研发、生产、应用、装备等产业链上下游协同发展,进一步扩大聚乳酸应用规模,提高其有效供应能力。

# 耐高低温性能、机械性能、电气绝缘性能优异 “黄金薄膜”:上可助力航天,下可护佑电缆

◎蒋易蓉 本报记者 刘昊

日前,第二届聚酰亚胺薄膜技术与应用专题研讨会在山东东营举行,来自各地的400余名专家学者共商聚酰亚胺的生产发展之路。

“没有聚酰亚胺就不会有今天的微电子技术”。作为一种综合性能优异的工程塑料,聚酰亚胺被广泛应用于电子工业、汽车工业等领域,是高新技术产业发展的重要基础原材料之一。

聚酰亚胺薄膜是聚酰亚胺工业制品,有着“黄金薄膜”的美称,可用作电机的槽绝缘及电缆绕包材料。随着电子工业和汽车工业中5G高频通信、可穿戴设备、柔性显示、新能源汽车等产业的发展,全球对高端聚酰亚胺薄膜的需求将与日俱增。

聚酰亚胺薄膜为何被称为“黄金薄膜”?有何应用前景?带着这些问题,科技日报记者采访了桂林电器科学仪器有限公司首席技术专家唐必连。

## 具有多种优良性能

“聚酰亚胺薄膜价格高昂,加之薄膜颜色呈现黄色,故有‘黄金薄膜’之称。”唐

必连说。

“聚酰亚胺薄膜可在零下269摄氏度至280摄氏度的温度范围内长期使用,甚至在短时达到400摄氏度以上的高温环境中也可以使用。”唐必连介绍,聚酰亚胺薄膜具有优良的耐高低温性能、优异的机械性能、优良的电气绝缘性能、高的尺寸稳定性和低热膨胀系数、良好的化学稳定性及耐湿热性。同时它还具备耐辐射、耐腐蚀(不耐碱)、阻燃、耐弯折以及良好的生物相容性等优点,具有真空挥发分低、挥发可凝物少等空间材料的特点。

目前,聚酰亚胺薄膜已被广泛应用于电工绝缘材料、航空航天、航海、电子电器、电线电缆、变压器等领域。随着技术的不断进步,聚酰亚胺薄膜的应用领域还在不断扩大。

唐必连表示,根据亚胺化工艺的不同,行业里把聚酰亚胺薄膜的生产工艺定义为两种,即化学亚胺化法和热亚胺化法。国内自主研发的已经产业化的聚酰亚胺薄膜工艺都是热亚胺化法,国外主要采用化学亚胺化法生产工艺。

近年来,我国从日本引进了5条化学法生产线及化学法基础工艺技术,并在基础工艺的基础上做了一些工艺改进,目前主要生产的薄膜类型是碳化膜基膜。

聚酰亚胺薄膜价格高昂,加之薄膜颜色呈现黄色,故有“黄金薄膜”之称。目前,聚酰亚胺薄膜已被广泛应用于电工绝缘材料、航空航天、航海、电子电器、电线电缆、变压器等领域。随着技术的不断进步,聚酰亚胺薄膜的应用领域还在不断扩大。

## 我国发力“黄金薄膜”赛道

近年来,我国高技术产业的快速发展,对高端聚酰亚胺薄膜的需求呈现井喷式的增长,提高高性能聚酰亚胺薄膜的产业化技术水平成为当务之急。

唐必连表示,在我国,热亚胺化法和化学亚胺化法的聚酰亚胺薄膜生产工艺

研究几乎同步开展,且两种工艺方法都取得了一定成绩,特别是热亚胺化法的工艺不仅解决了我国常规的电工绝缘材料的需要,也在电子应用领域占有一席之地。

由于聚酰亚胺具有巨大的应用前景,近年来,我国的大专院校、科研单位及企业的科技工作者对聚酰亚胺的研究热潮不减,在高密度散热膜、耐电晕膜、无色透明膜、电池隔膜、五彩变色膜、太阳能背板用膜、海水过滤膜等方面都做了大量的研究。

例如,四川大学刘向阳、王旭教授团队通过构建“点对点配位结构”和“类弹簧折叠大分子链结构”的策略,实现了耐大曲率弯折的聚酰亚胺薄膜的成功制备,该薄膜在0.25毫米的超低弯曲半径下可弯折20万次。

桂林电器科学仪器有限公司2016年成功研制了我国第一条幅宽1.6米的双向拉伸聚酰亚胺薄膜生产线。

“随着聚酰亚胺薄膜应用领域的不断扩展,对其功能的要求将会不断提升,相关的研究也相继开展。如何加强产学研的有机融合,尽快让实验室成果走向产业化,是科技工作者和相关管理部门需要解决的问题。”唐必连说。